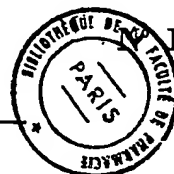


BREVET D'INVENTION

P.V. n° 973.639

Classification internationale



1.398.224

D 06 p

Procédé de teinture de matières textiles de polyacrylonitrile.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 6 mai 1964, à 17 heures, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 mars 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 19 de 1965.)

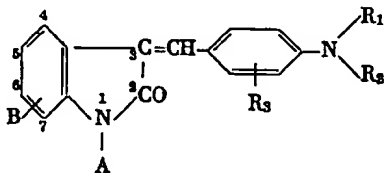
(3 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne au nom de la demanderesse : les 1^{re} et 3^e les 7 mai 1963 et 6 avril 1964, sous le n° 17.987/1963; la 2^e le 21 novembre 1963, sous le n° 46.019/1963.)

La présente invention concerne un procédé de teinture de matières textiles de polyacrylonitrile, c'est-à-dire des matières textiles fabriquées essentiellement à partir de polymères d'acrylonitrile ou de copolymères obtenus avec 85 % au moins d'acrylonitrile. Comme exemples des matières textiles de polyacrylonitrile, on peut citer les « Acrilan », « Courtelle », « Orlon », « Crylor », « Dralon », et « Vonel W », qui sont tous des marques déposées.

On sait qu'on peut teindre les matières textiles à base de polyacrylonitrile avec des colorants dispersés, des colorants basiques, et des colorants acides pour la laine ou des colorants pour cuve, et en pratique on utilise dans une large mesure les colorants dispersés et les colorants basiques à cet effet. Néanmoins, les colorants connus pour le polyacrylonitrile présentent tous certains inconvénients, les colorants dispersés ayant en général de médiocres propriétés d'accumulation de sorte qu'on ne peut pas obtenir des nuances intenses d'une façon économique, et les colorants basiques présentent de médiocres propriétés d'égalisation.

La demanderesse a trouvé maintenant que certains colorants à base de benzylidène oxindole ont d'excellentes propriétés de teinture et de solidité sur les matières textiles à base de polyacrylonitrile.

Suivant l'invention, on effectue la teinture d'une matière textile de polyacrylonitrile avec un colorant ayant pour formule :



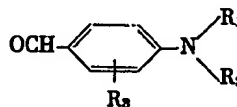
Formule I

dans laquelle A est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, B est l'hydrogène ou un substituant simple, R₁ est un radical alkyle inférieur ou alkyle inférieur substitué, R₂ est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ou alkyle inférieur substitué, R₃ est l'hydrogène ou un substituant simple, et l'expression « inférieur » indique un radical n'ayant pas plus de 5 atomes de carbone, pour autant que la molécule du colorant soit dépourvue de groupes acide sulfonique et acide carboxylique.

Comme exemples des substituants simples pouvant être représentés par B, on peut citer les atomes d'halogène, des radicaux alkyle inférieur ou alcoxy, et des radicaux nitro ou amine. Comme substituants simples pouvant être représentés par R₃, on peut citer des atomes d'halogène, des radicaux alkyle inférieur ou alcoxy.

Comme exemples des radicaux alkyle inférieur substitués pouvant être représentés par R₁ et R₂, on peut citer les radicaux alkyle inférieur substitués par des groupes halogéno (par exemple chloro ou bromo), cyano, hydroxy, acyloxy (par exemple acétoxy et propionyloxy), alcoxy (par exemple méthoxy et éthoxy), carboxy, aminocarbonyle (comportant des groupes alkyl- et dialkyl-aminocarbonyle, par exemple, méthylaminocarbonyle et diéthylaminocarbonyle), carbalcoxy (par exemple carbéthoxy) et méthyloxy.

On peut obtenir les colorants utilisés dans le procédé de la présente invention en condensant l'oxindole ou un de ses dérivés substitués d'une façon appropriée avec un aldéhyde ayant pour formule :



Formule II

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont la même signification que ci-dessus. Des condensations de ce type sont décrites par Wahl et Bagard dans « Comptes Rendus » volume 149 (1909), pages 132 à 134, et dans le « Bulletin de la Société Chimique de France », quatrième série, volume 5 (1909), page 1037.

On peut appliquer les colorants aux matières textiles à base de polyacrylonitrile à partir d'une dispersion aqueuse stabilisée, si on le désire, par la présence d'agents de dispersion qui peuvent être du type anionique, non ionique ou cationique, par exemple, des condensats de formaldéhyde et de phénol ou de naphthol et d'acide sulfonique, des dérivés polyéthén oxy de phénols ou d'amines, ou des sels d'alkyl ammonium à chaîne longue. On peut effectuer la teinture par des procédés connus pour l'application des colorants dispersés aux matières textiles à base de polyacrylonitrile, par exemple, en augmentant progressivement la température du bain, par exemple, à 80 °C au moins, et de préférence, au point d'ébullition et en maintenant cette température jusqu'à ce que la teinture soit achevée. Si on le désire, on peut effectuer la teinture sous une pression supérieure à la pression atmosphérique à une température supérieure à 100 °C, par exemple, entre 110 et 120 °C. On peut appliquer les colorants en mélange avec d'autres colorants dispersés, si on le désire.

Selon une variante, on peut appliquer les colorants de la formule I aux matières textiles de polyacrylonitrile à partir de bains acides dans des conditions qui sont utilisées couramment pour appliquer des colorants basiques aux matières textiles de polyacrylonitrile. Commodément, on peut mettre un colorant de la formule I sous forme d'une pâte dans une solution aqueuse à 30 % d'acide acétique pour obtenir une liqueur de réserve que l'on ajoute en une quantité voulue à l'eau pour former un bain de teinture à partir duquel on peut teindre la matière textile, par exemple, entre 80 et 120 °C, de préférence au point d'ébullition ou à son voisinage, ou à des températures supérieures sous pression si on le désire. Dans ces conditions, on peut appliquer les colorants en mélange avec des colorants basiques connus. On peut utiliser d'autres acides, par exemple, l'acide chlorhydrique, formique, chloroacétique, sulfurique et phosphorique ou sulfamique à la place de l'acide acétique si on le désire.

On peut appliquer des pâtes d'impression épaissies contenant les colorants et l'acide si on le désire aux matières textiles de polyacrylonitrile par l'une ou l'autre des techniques connues pour l'impression des textiles.

Après la teinture ou l'impression, on peut rincer la matière textile dans l'eau et la traiter avec une solution tiède d'un détergent synthétique pour enle-

ver de la surface le colorant qui y adhère faiblement.

Les teintures et les impressions obtenues ont une nuance allant du jaune à l'orange, suivant la constitution chimique. Les colorants présentent une bonne affinité à l'égard des matières textiles de polyacrylonitrile, s'accumulent parfaitement pour donner des nuances intenses plus profondes et ont d'excellentes propriétés d'égalisation. Elles présentent également de bonnes propriétés de solidité, en particulier au lavage, à la lumière et à la formation de plis à la vapeur.

Il est préférable d'utiliser dans le procédé de l'invention des colorants de la formule I dans laquelle A représente l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, R_1 représente un radical bêta-cyanoéthyle, R_2 représente un radical alkyle inférieur ou bêta-cyanoéthyle et B et R_3 représentent chacun un atome d'hydrogène. Ces colorants, qui sont de nouveaux composés et forment en soi une particularité supplémentaire de la présente invention, donnent des nuances jaunes brillantes ayant une excellente solidité au lavage, à la lumière et à la formation de plis à la vapeur. On peut les préparer en condensant l'oxindole ou un N-(alkyle inférieur) oxindole avec un aldéhyde répondant à la formule II dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont la signification donnée dans ce paragraphe.

Le brevet britannique n° 616.385 du 2 septembre 1946 décrit la teinture d'un objet comprenant un polymère d'acrylonitrile avec un colorant de la série de la méthine qui est exempt de groupes acide carboxylique ou acide sulfonique ou avec la base libre correspondant à un tel colorant. Les colorants décrits dans ce brevet sont tous des sels ou des bases solubles dans l'eau. En comparaison des colorants décrits dans le brevet britannique n° 616.385 précité, les colorants de la présente invention sont supérieurs quant à leurs propriétés d'égalisation lorsqu'on les applique à des matières textiles de polyacrylonitrile.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention, et les parties sont en poids.

Exemple 1. — On prépare un bain de teinture comprenant 5 parties de 3-(4'-diméthylaminobenzylidène)oxindole, 5 parties de sulfate sodique de cétyle et d'oléyle, et 7,5 parties du produit de condensation du formaldéhyde et de l'acide naphthalène sulfonique (sel sodique) dans 10 000 parties d'eau. On porte la température du bain de teinture entre 50 et 60 °C, et on introduit 500 parties d'une matière textile à base de polyacrylonitrile. On augmente progressivement la température à 100 °C, et on poursuit la teinture à cette température pendant 90 minutes. On refroidit alors lentement le bain de teinture, et on enlève la matière textile, la

rinçe à l'eau, la traite pendant 15 minutes à 50 °C dans une solution de 2 parties du produit de condensation du nonyl phénol et de l'oxyde d'éthylène dans 1 000 parties d'eau, la rinçe de nouveau et la sèche.

La matière textile est teinte en une nuance jaune brillante égale, ayant une bonne solidité au lavage et à la lumière.

Exemple 2. — On met sous forme de pâte 5 parties de 3-(4'-diméthylaminobenzylidène)oxindole dans 10 parties d'une solution aqueuse à 30 % d'acide acétique. On ajoute la liqueur de réserve ainsi obtenue à 10 000 parties d'eau tiède pour former un bain de teinture dans lequel on introduit 500 parties d'une matière textile de polyacrylonitrile. On effectue alors la teinture à 100 °C pendant 90 minutes. On refroidit lentement le bain de teinture, et on enlève la matière textile, la traite pendant 15 minutes à 50 °C dans une solution de 2 parties d'un détergent synthétique dans 1 000 parties d'eau, la rinçe de nouveau et la sèche.

La matière textile est teinte en une nuance jaune brillante égale, ayant une bonne solidité au lavage et à la lumière.

Exemple 3. — On prépare une pâte d'impression en dissolvant 2 parties de 3 - [4' - (N' - bêta -

cyanéthyl - N' - méthylamino-)benzylidène]-N - éthylloxindole dans 28 parties d'eau et on agite la solution dans 70 parties d'un épaississant contenant 6 parties d'alginate de sodium, 2 parties d'une émulsion aqueuse d'huile de spermaceti sulfonée et d'huile de pin, 2 parties de *m*-nitro-benzène sulfonate de sodium, 10 parties d'urée et 50 parties d'eau.

On applique la pâte d'impression au moyen de rouleaux gravés à une matière textile de polyacrylonitrile et on sèche l'impression ainsi obtenue, puis la vaporise entre 100 et 105 °C pendant 30 minutes. On rinçe alors la matière imprimée dans l'eau, la traite pendant 10 minutes à 50 °C dans une solution de 2 parties d'un détergent synthétique dans 1 000 parties d'eau, la rinçe de nouveau, et la sèche.

On obtient une nuance jaune brillante, ayant une bonne solidité au lavage et à la lumière.

Le tableau suivant donne d'autres exemples de colorants que l'on peut appliquer à des matières textiles à base de polyacrylonitrile par l'un quelconque des procédés décrits dans les exemples 1, 2 ou 3. Les colorants répondent à la formule générale I, avec les substituants indiqués. Tous présentent d'excellentes propriétés d'égalsation.

Exemple	B	A	R ₁	R ₂	R ₃	Nuance du polyacrylonitrile
4.....	H	H	CH ₃	H	H	Jaune
5.....	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Jaune-rougeâtre
6.....	H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	— —
7.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	H	Jaune
8.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	H	—
9.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₆ H ₅	H	—
10.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	—
11.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	H	—
12.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	H	—
13.....	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	—
14.....	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Jaune-rougeâtre
15.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	Jaune
16.....	H	H	C ₂ H ₄ OH	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	Jaune-rougeâtre
17.....	H	H	C ₂ H ₄ CO ₂ H	CH ₃	H	Jaune
18.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCHCl ₂	CH ₃	H	Jaune-rougeâtre
19.....	H	H	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H	— —
20.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H	— —
21.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₅	H	Jaune
22.....	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Jaune-rougeâtre
23.....	H	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	— —
24.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	— —
25.....	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	Jaune
26.....	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	—
27.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	—
28.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	—
29.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OH	H	—
30.....	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OH	H	—

Exemple	B	A	R ₁	R ₂	R ₃	Nuance du polyacrylonitrile
31.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	CH ₃	H	Jaune-rougeâtre
32.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₅	H	Orange-jaune
33.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	n-C ₄ H ₉	H	— —
34.....	H	H	CH ₃ COOC ₂ H ₅	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H	Jaune
35.....	H	H	C ₂ H ₄ CONH ₂	n-C ₄ H ₉	H	—
36.....	H	H	C ₂ H ₄ CONH ₂	CH ₃	H	—
37.....	H	H	C ₂ H ₄ CO ₂ CH ₂ CN	CH ₃	H	—
38.....	H	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	H	Jaune-rougeâtre
39.....	H	H	C ₂ H ₄ OSO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OSO ₂ CH ₃	H	Jaune
40.....	OCH ₃	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	—
41.....	OCH ₃	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	Cl	Jaune-orange
42.....	Br	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	Jaune
43.....	NO ₂	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	Jaune-orange
44.....	NO ₂	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	CH ₃	— —
45.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	OCH ₃	— —
46.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	Cl	Jaune
47.....	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CO ₂ H	CH ₃	H	—
48.....	H	H	C ₂ H ₄ OH	n-C ₄ H ₉	H	Jaune-rougeâtre
49.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCCl ₃	n-C ₄ H ₉	H	— —
50.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH ₂ Br	CH ₃	H	Jaune
51.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH=CH ₂	CH ₃	H	—
52.....	H	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	Cl	Jaune-rougeâtre
53.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	Cl	— —
54.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH ₂ Br	C ₂ H ₄ OCOCH ₂ Br	Cl	— —
55.....	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	— —
56.....	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OH	Orange-jaune
57.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ Cl	H	Jaune
58.....	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ Cl	H	—
59.....	NH ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	Jaune-rougeâtre
60.....	NH ₂	H	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	H	— —
61.....	NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	— —
62.....	H	H	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	CH ₃	— —
63.....	H	H	C ₂ H ₅	H	H	— —
64.....	H	H	C ₂ H ₄ Br	C ₂ H ₄ Br	H	— —
65.....	OCH ₃	H	C ₂ H ₄ Br	C ₂ H ₄ Br	H	Orange-jaune
66.....	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	— —
67.....	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	— —
68.....	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Jaune-rougeâtre
69.....	Br	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	H	— —
70.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃	— —
71.....	H	H	C ₂ H ₄ CN	H	H	Jaune
72.....	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	H	—
73.....	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	H	—

Les exemples suivants illustrent la fabrication des colorants préférés de la présente invention.

Exemple 74. — On ajoute 4,2 parties de pipéridine à une solution de 13,3 parties d'oxindole et 18,8 parties de *p* - N - bêta - cyanoéthyl - N - méthylaminobenzaldéhyde dans 100 parties d'éthanol et on chauffe le mélange au reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, la solution dépose

28 parties de 3 - [4'(N - bêta - cyanoéthyl - N - méthyl - amino)benzylidène]oxindole sous forme de prismes oranges ayant un point de fusion compris entre 210 et 211 °C.

Exemple 75. — En utilisant 16,1 parties de N - éthyl oxindole à la place de l'oxindole de l'exemple 74, on obtient 30 parties de 3 - [4' - (N - bêta - cyanoéthyl - N - méthylamin)benzylidène]N -

éthylloxindole, ayant un point de fusion compris entre 136 et 137 °C.

Exemple 76. — En utilisant 14,7 parties de N - méthylloxindole à la place de l'oxindole de l'exemple 73, on obtient 29 parties de 3 - [4' - (N - bêta - cyanoéthyl - N - méthylamino)benzylidène] - N - méthyl - oxindole.

Exemple 77. — En utilisant 20,2 parties de p - N - bêta - cyanoéthyl - N - éthylaminobenzaldéhyde à la place du p - N - bêta - cyanoéthyl - N - méthyl - aminobenzaldéhyde de l'exemple 74, on obtient 25 parties de 3 - [4' - (N - bêta - cyanoéthyl - N - éthylamino)benzylidène] - oxindole, ayant un point de fusion compris entre 159 et 160 °C.

Exemple 78. — En utilisant 23 parties de p - N - bêta - cyanoéthyl - N - n - butylaminobenzaldéhyde à la place du p - N - bêta - cyanoéthyl - N - méthyl - aminobenzaldéhyde de l'exemple 74, on obtient 24 parties de 3 - [4' - (N - bêta - cyanoéthyl - N - n - butylamino)benzylidène]oxindole, ayant un point de fusion compris entre 148 et 150 °C.

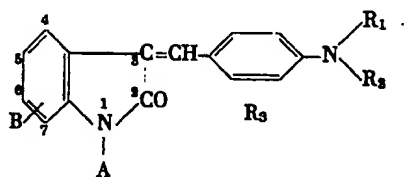
Exemple 79. — En utilisant 22,7 parties de p - N, N - bis(bêta - cyano - éthyl)amino - benzaldéhyde à la place du p - N - bêta - cyanoéthyl - N - méthyl - aminobenzaldéhyde de l'exemple 74, on obtient 31 parties de 3 - [4' - N, N - bis(bêta - cyanoéthyl)aminobenzylidène]oxindole, ayant un point de fusion compris entre 218 et 220 °C.

Exemple 80. — En utilisant 16,1 parties de N - éthylloxindole à la place de l'oxindole de l'exemple 79, on obtient 33 parties de 3 - [4' - N, N - bis(bêta - cyanoéthyl)aminobenzylidène]N - éthylloxindole, ayant un point de fusion compris entre 154 et 155 °C.

RÉSUMÉ

A. Procédé de teinture d'une matière textile à base de polyacrylonitrile, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On utilise un colorant ayant pour formule :



dans laquelle A est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, B est l'hydrogène ou substituant simple, R₁ est un radical alkyle inférieur ou un radical alkyle inférieur substitué, R₂ est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ou alkyle inférieur substitué, R₃ est l'hydrogène ou un substituant simple, et le terme « inférieur » indique un radical n'ayant pas plus de 5 atomes de carbone, pour que la molé-

cule du colorant soit dépourvue de groupes acide sulfonique et acide carboxylique;

2° B représente un atome d'halogène, un radical alkyle inférieur ou alcoxy, ou un radical nitro ou amino.

3° R₃ représente un atome d'halogène ou un radical alkyle inférieur ou alcoxy;

4° R₁ représente un radical alkyle inférieur substitué par un groupe halogéno, cyano, hydroxy, acyloxy, alcoxy, carboxy, amino, carbonyle, carbalcoxy ou métyloxy;

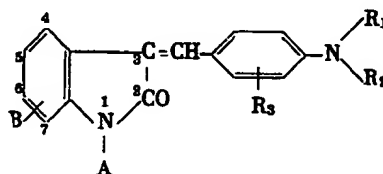
5° R₂ représente un radical alkyle inférieur substitué par un groupe halogéno, cyano, hydroxy, acyloxy, alcoxy, carboxy, amino, carbonyle, carbalcoxy ou métyloxy;

6° On applique le colorant à partir d'une dispersion aqueuse à une température comprise entre 80 et 100 °C;

7° On applique le colorant à partir d'une dispersion aqueuse à une température comprise entre 80 et le point d'ébullition;

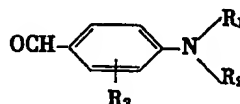
8° On applique le colorant à partir d'un bain de teinture acide à une température comprise entre 80 et 120 °C.

B. A titre de produit industriel nouveau, des colorants répondant à la formule :



dans laquelle A représente l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, R₁ représente un radical bêta-cyano-éthyle, R₂ représente un radical alkyle inférieur ou bêta-cyanoéthyle, et R₃ et B représentent des atomes d'hydrogène.

C. Procédé de fabrication de colorants suivant le paragraphe B, caractérisé en ce qu'il consiste à condenser l'oxindole ou un N - (alkyle inférieur) oxindole avec un aldéhyde ayant pour formule :



dans laquelle R₁ représente un radical bêta-cyano-éthyle, R₂ représente un radical alkyle inférieur ou bêta - cyanoéthyle, et R₃ représente l'hydrogène.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT & RINOV